

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



RECEIVED	
20 FEB 2004	
WIPO	PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 55 647.4

**Anmeldetag:** 28. November 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Gewinnung eines aliphatischen  
Dialdehyd-Monoacetals

**IPC:** C 07 D 317/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Dezember 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
 Der Präsident  
 Im Auftrag

Agurks

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

Best Available Copy

BASF Aktiengesellschaft

28. November 2002  
B02/0755 IB/HKE/arw

---

**5                    Verfahren zur Gewinnung eines aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals**

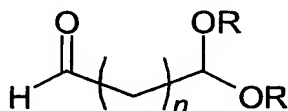
---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines reinen aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals.

Dialdehyde sind in der organischen Synthese, insbesondere von Pharmazeutika, Agrochemikalien sowie anderen Wirk- und Effektstoffen, aufgrund der Reaktivität und der vielfältigen Umsetzungsmöglichkeiten der Aldehydfunktionen wertvolle  
15    Synthesebausteine. Besonders interessant sind Dialdehyde, bei denen eine der beiden Aldehyd-Funktionen maskiert, d.h. geschützt ist. So lassen sich in der Synthese-Sequenz die beiden funktionellen Gruppen gezielt und getrennt durch jeweils geeignete Reaktionen und Entschützungen umsetzen.

20    Eine besonders einfache, gleichzeitig effektive und auch leicht wieder abzusplittende Schutzgruppe ist das Aldehyd-Acetal. Daher stellen insbesondere aliphatische Dialdehyde, bei denen eine der beiden Aldehyd-Funktionen mit Alkoholen oder Thiolen acetalisiert ist, also Dialdehyd-Monoacetale sowie deren Substitutionsprodukte, interessante und wertvolle Intermediate in der organischen Synthese dar.

25    Im Übersichtsartikel von C. Botteghi und F. Soccolini in Synthesis 1985, Seiten 592 bis 604 sind verschiedene Synthesemöglichkeiten für Dialdehyd-Monoacetale der allgemeinen Formel



für  $n = 1, 2$  oder  $3$ , zusammengestellt.

Die beschriebenen Synthesewege sind jedoch für den großtechnischen Einsatz nicht  
5 geeignet.

Nach derzeitigem Kenntnisstand ist, insbesondere für die besonders interessanten  
Monoacetale des Glutaraldehyds, d.h. Verbindungen entsprechend der obigen allgemeinen  
Formel mit  $n = 3$ , der einzige, für den großtechnischen Maßstab wirtschaftliche  
10 Syntheseweg die direkte Umsetzung von Glutaraldehyd mit dem entsprechenden Alkohol.

Hierzu sind insbesondere die folgenden Varianten bekannt:

Nach dem Verfahren der JP 48-39416 wird Glutaraldehyd direkt säurekatalysiert mit  
15 Ethylenglykol im Verhältnis 2:1 umgesetzt. Das Verfahren liefert das Wertprodukt, das  
Monoethylenglykol-Acetal des Glutaraldehyds, 2-(3-Formylpropyl)-1,3-dioxolan, im  
Folgenden abgekürzt mit FPDO bezeichnet, nach Destillation in 40%iger Ausbeute. Der  
Überschuss an Glutaraldehyd muss jedoch destillativ abgetrennt werden.

20 Nach dem Verfahren der JP 48-61477 wird Glutaraldehyd mit einem Überschuss an  
Ethylenglykol zum Diacetal umgesetzt. Dieses wird dann nach Isolierung mit Wasser zum  
Monoacetal hydrolysiert. Nach extraktiver Aufreinigung erhält man das Wertprodukt  
FPDO in 48%iger Ausbeute.

Nach dem Verfahren der JP 11-228566 wird Glutaraldehyd zunächst mit Ethylenglykol  
ebenfalls zum Diacetal umgesetzt. Dieses wird dann jedoch nach Isolierung mit weiterem  
Glutaraldehyd zum Wertprodukt FPDO komproportioniert.

Die bekannten Verfahren haben insbesondere die folgenden Nachteile: Bei allen  
30 Reaktionen wird immer eine Mischung aus Edukten, dem Wertprodukt Monoacetal und  
Bisacetal gebildet. Bei den Verfahren der JP 48-61477 oder JP 11-228566, bei denen  
zunächst gezielt das Bisacetal hergestellt wird, liegt das Gleichgewicht in Bezug auf die  
Produkte zwar etwas günstiger. Trotzdem muss nach wie vor das Gemisch aufgetrennt  
werden; es wird jedoch zudem eine zusätzliche Verfahrensstufe benötigt.

35

Ein Problem aller bekannter Verfahren, das noch nicht in technisch und wirtschaftlich  
sinnvoller Weise gelöst ist, ist, dass aufgrund der hohen Reaktivität der beiden Aldehyd-

Funktionen im Edukt Dialdehyd und teilweise maskiert im Produkt Dialdehyd-Monoacetal die Reaktionsmischungen, vor allem bei erhöhter Temperatur, leicht polymerisieren. Dies liefert schlecht zu handhabende, hochviskose Produkte und führt zu Ausbeuteverlusten. Insbesondere bei der destillativen Aufarbeitung als Batch-Destillation mit hohen Verweilzeiten bei hoher Temperatur, wie sie in den vorstehend beschriebenen Verfahren durchgeführt wurde, führt dies zu Produktverlusten.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das in wirtschaftlich vorteilhafter Weise einstufig zum Wertprodukt Dialdehyd-Monoacetal führt, mit einem hohen Reinheitsgrad von mindestens 98 Gew.-%, um die Spezifikationsanforderungen für den Einsatz in nachfolgenden Synthesen zu erfüllen, und bei dem die Produktverluste durch Polymerisation niedrig gehalten werden. Insbesondere bei der Destillation der Rohware sollen Produktverluste minimiert werden.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Gewinnung eines reinen aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals durch Umsetzung des entsprechenden aliphatischen Dialdehyds oder eines Vorläufers des entsprechenden aliphatischen Dialdehyds mit einem oder mehreren aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen gelöst, wobei man Wasser destillativ abtrennt unter Erhalt eines Reaktionsgemisches, das man destillativ auftrennt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die destillative Auftrennung kontinuierlich in einer Trennwandkolonne durchführt, wobei man reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug der Trennwandkolonne erhält oder in zwei Destillationskolonnen, wobei man in der ersten Destillationskolonne rohes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug erhält, das rohe aliphatische Dialdehyd-Monoacetal der zweiten Destillationskolonne zuführt und aus der zweiten Destillationskolonne reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug erhält.

Als rohes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal wird vorliegend ein Gemisch bezeichnet, das zu mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 97 Gew.-% aus dem Wertprodukt, dem aliphatischen Dialdehyd-Monoacetal gebildet ist.

Als reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal wird vorliegend ein Gemisch bezeichnet, das zu mindestens 98 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 99 Gew.-% aus dem Wertprodukt, aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal, gebildet ist.

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt bezüglich der konkreten Durchführung der Umsetzung des aliphatischen Dialdehyds oder eines Vorläufers des aliphatischen Dialdehyds mit einem oder mehreren aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen.

- 5 In einer bevorzugten Variante wird der Dialdehyd, bevorzugt Glutaraldehyd, in wässriger Lösung, bevorzugt bis zu 50 Gew.-% in Wasser, vorgelegt und auf 30 bis 80°C, bevorzugt auf 40 bis 50°C, besonders bevorzugt auf 45°C vorerwärmt. Anschließend wird Vakuum angelegt, so dass das Lösungswasser abdestilliert. Gleichzeitig zum Abdestillieren des Wassers wird Alkohol oder eine Mischung von Alkoholen, bevorzugt Ethylenglykol, 10 zugefahren. Gegen Ende der Umsetzung wird die Temperatur auf 50 bis 110°C, bevorzugt auf 80 bis 90°C, besonders bevorzugt auf 85°C erhöht.

- 15 In einer weiteren Verfahrensvariante kann der aliphatische Dialdehyd, bevorzugt Glutaraldehyd, der als wässrige Lösung vorliegt, unter Anlegen von Vakuum, bevorzugt bei geringfügig erhöhter Temperatur, im Bereich von 30 bis 80°C, bevorzugt bei 40 bis 50°C, besonders bevorzugt bei 45°C entwässert werden. Hierbei muss jedoch aufgrund der Tendenz zu spontaner Polymerisation darauf geachtet werden, dass der entwässerte Dialdehyd auf einer Temperatur im oben genannten Bereich sowie stets in Bewegung gehalten wird und unmittelbar nach der Entwässerung umgesetzt wird. Hierzu wird, analog 20 zur Verfahrensvariante, der Alkohol oder die Mischung von Alkoholen, bevorzugt Ethylenglykol, zugefahren.

In einer weiteren Verfahrensvariante ist es möglich, beide Edukte, den Dialdehyd sowie den oder die Alkohole und gegebenenfalls den Katalysator vorzulegen, wobei man den Dialdehyd bevorzugt in wässriger Lösung einsetzt und anschließend sowohl das Lösungswasser als auch das Reaktionswasser abdestilliert. Bei dieser Ausführungsvariante ist allerdings die Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber den vorstehend beschriebenen Varianten verschlechtert.

- 30 Als aliphatischer Dialdehyd kann bevorzugt eine Substanz aus der nachfolgenden Aufzählung eingesetzt werden: Malonaldehyd, Succinaldehyd, Glutaraldehyd oder Adipinaldehyd oder deren alkylsubstituierte Derivate, besonders bevorzugt Glutaraldehyd, insbesondere in wässriger Lösung, bevorzugt in 50 gew.-%iger wässriger Lösung oder dessen Vorläufer, 2-Hydroxy-3,4-dihydro-2H-pyran.

- 35 Als Alkoholkomponente können insbesondere einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, i-Butanol, oder Diöle eingesetzt

werden, insbesondere Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol oder 1,4-Butandiol, wobei Ethylenglykol besonders bevorzugt ist.

Besonders bevorzugt setzt man Glutaraldehyd mit Ethylenglykol in einem Molverhältnis im Bereich von 1:1,5 bis 1,5:1, bevorzugt von 1:1,2 bis 1,2:1, insbesondere von 1,0:1,0 ein. Obwohl die Umsetzung zum aliphatischen Dialdehyd-Monoacetal auch unkatalysiert abläuft, ist der Einsatz eines sauren Katalysators bevorzugt, insbesondere eines Kationenaustauschers, einer Mineralsäure, bevorzugt Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, besonders bevorzugt Orthophosphorsäure oder einer organischen Säure, insbesondere Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure, in einer Konzentration von 0,02 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.

Das durch Destillation von der Wasserfracht nahezu vollständig befreite Reaktionsgemisch wird zur Gewinnung des Wertproduktes, des aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals, anschließend destillativ aufgetrennt.

Die Erfinder haben erkannt, dass es hierfür wesentlich ist, die Destillation kontinuierlich durchzuführen. Kontinuierlich betriebene Destillationen haben gegenüber den bekannten diskontinuierlich durchgeführten Destillationen den Vorteil der geringeren Verweilzeit des Sumpfproduktes und damit der geringeren thermischen Belastung bzw. Schädigung. Indem die Destillation erfindungsgemäß kontinuierlich durchgeführt wird, wird eine signifikante Verbesserung der Destillationsausbeute erreicht.

Die kontinuierliche destillative Auftrennung kann in zwei aufeinanderfolgenden Destillationskolonnen oder, besonders vorteilhaft, in einer Trennwandkolonne durchgeführt werden.

Für die Durchführung der Destillation in zwei aufeinanderfolgenden Destillationskolonnen wird das nahezu wasserfreie Reaktionsgemisch zunächst einer ersten Destillationskolonne, die vorteilhaft 40 bis 80 theoretische Trennstufen, bevorzugt 50 bis 70, besonders bevorzugt 60 bis 70 theoretische Trennstufen aufweist, zugeführt und bei einem Kopfdruck von 5 bis 500 mbar, bevorzugt von 10 bis 300 mbar, besonders bevorzugt von 15 bis 100 mbar, kontinuierlich destilliert.

Als Kopfprodukt wird nicht umgesetzter Glutaraldehyd abgetrennt und vorzugsweise in die Synthese recycelt. Aus dem Verstärkungsteil der Kolonne, d.h. oberhalb der Zuführung

des aufzutrennenden Gemisches, wird über einen flüssigen Seitenabzug rohes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal abgezogen, d.h. ein Gemisch, das mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 97 Gew.-% des Wertproduktes, Monoacetal, enthält.

- 5 Am Sumpf der Kolonne fallen das Diacetal sowie höher kondensierte Produkte an. Als Sumpfverdampfer eignen sich insbesondere Fallfilmverdampfer, da sie eine schonende Verdampfung garantieren und somit das thermisch empfindliche Produkt nicht belasten.

- 10 Bevorzugt wird der Sumpfaustrag der ersten Destillationskolonne in einem nachfolgenden Dünnschichtverdampfer bei einem Druck von vorzugsweise etwa 10 mbar in zwei Ströme aufgeteilt: das flüchtige Diacetal wird über Kopf abgetrennt, kondensiert und zur Rückspaltung in die Acetalisierungsstufe recycelt. Die schwersiedenden Polymere werden thermisch verwertet.

- 15 Das rohe aliphatische Dialdehyd-Monoacetal wird anschließend einer zweiten Destillationskolonne zugeführt, die vorzugsweise 30 bis 70 theoretische Trennstufen, insbesondere 40 bis 70, besonders bevorzugt 50 bis 70 theoretische Trennstufen aufweist und bei einem Kopfdruck 5 bis 500 mbar, bevorzugt von 10 bis 300 mbar, besonders bevorzugt von 15 bis 100 mbar, betrieben wird.

- 20 Als Kopfstrom wird aus der zweiten Destillationskolonne restlicher Dialdehyd abgetrennt und bevorzugt in die Synthese recycelt.

Aus dem Abtriebsteil der Kolonne, d.h. unterhalb der Zuführung des aufzutrennenden Gemisches in die zweite Destillationskolonne, wird als dampfförmiger Seitenabzug reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal abgezogen, d.h. ein Gemisch, das mindestens 98 Gew.-% des Wertproduktes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal, bevorzugt 99 Gew.-% des Wertproduktes, enthält.

- 30 Am Sumpf der Kolonne fallen höhersiedende Komponenten an, die noch Anteile des Wertproduktes, aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal, enthalten. Um den Wertstoffverlust zu reduzieren, wird der Sumpfstrom vorzugsweise in die erste Destillationskolonne recycelt.

- 35 In einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante wird die kontinuierliche Destillation in einem einzigen Apparat, einer Trennwandkolonne, durchgeführt.

Es ist bekannt, dass Trennwandkolonnen eine besonders wirtschaftliche, insbesondere bezüglich der Investitions- und Energiekosten günstige Auftrennung von Mehrkomponenten-Gemischen unter Erhalt eines oder mehrerer reiner Seitenströme ermöglichen. In Trennwandkolonnen ist in Teilbereichen derselben eine Quervermischung der Flüssigkeits- und Brüdenströme durch eine Trennwand, in der Regel ein in Kolonnenlängsrichtung angeordnetes ebenes Blech, unterbunden. Üblicherweise teilt dabei die Trennwand den Kolonneninnenraum in einen Zuführteil, einen Entnahmeteil, einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich sowie einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich. Zwischen dem Zuführbereich und dem Entnahmebereich ist die Trennwand angeordnet, die in diesen Kolonnenbereichen eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen über den gesamten Kolonnenquerschnitt unterbindet. Dadurch ist es möglich, am Seitenabzug ein Produkt in reiner Form zu gewinnen. Die Trennwand kann fest verschweißt oder auch nur lose gesteckt sein, wobei die letztere Variante den Vorteil niedrigerer Investitionskosten aufweist.

Für die Durchführung der destillativen Auftrennung des Reaktionsgemisches im vorliegenden Verfahren in einer Trennwandkolonne wird das nahezu wasserfreie Reaktionsgemisch einer Trennwandkolonne mit flüssigem Seitenabzug zugeführt, die bevorzugt 40 bis 100 theoretische Trennstufen, insbesondere 50 bis 90, besonders bevorzugt 60 bis 85 theoretische Trennstufen aufweist, und die bei einem Kopfdruck von 5 bis 500 mbar, bevorzugt von 10 bis 300 mbar, besonders bevorzugt von 15 bis 100 mbar, betrieben wird. In der Trennwandkolonne wird das Reaktionsgemisch kontinuierlich in drei Fraktionen destillativ aufgetrennt: in eine Leichtsiederfraktion, die nicht umgesetzte Edukte enthält und die vorzugsweise in die Reaktionsstufe recycelt wird, in eine Mittelsiederfraktion, die das reine Dialdehyd-Monoacetal enthält, d.h. ein Gemisch mit einem Gehalt an Wertprodukt von mindestens 98 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 99 Gew.-% sowie eine Hochsiederfraktion, die das Diacetal sowie höhersiedende Komponenten enthält.

Als Sumpfverdampfer für die Trennwandkolonne sind Fallfilmverdampfer besonders geeignet, da sie eine schonende Verdampfung gewährleisten und das thermisch empfindliche Produkt nicht belasten.

Bezüglich der trennwirksamen Einbauten gilt das gleiche wie vorstehend, zu den Destillationskolonnen ohne Trennwand Ausgeführte: es gibt grundsätzlich keine Einschränkung, d.h. es können Böden, Füllkörper oder Packungen, beispielsweise Blech- oder Gewebepackungen, vorzugsweise mit spezifischen Oberflächen von 250 bis 750



$\text{m}^2/\text{m}^3$  eingesetzt werden. Gewebepackungen sind aufgrund ihres geringeren Druckverlustes pro Trennstufe sowie ihrer besseren Trennleistung bei Vakuumdestillationen, wie sie vorliegend eingesetzt werden, besonders bevorzugt.

- 5 Der Sumpfaustrag der Trennwandkolonne wird anschließend bevorzugt einem Dünnschichtverdampfer zugeführt und darin, vorzugsweise bei einem Druck von etwa 10 mbar in zwei Ströme aufgeteilt: das flüchtige Diacetal wird dampfförmig abgetrennt, kondensiert und zur Spaltung in die Acetalisierungsstufe recycelt. Die schwersiedenden Polymere werden thermisch verwertet.

10

Die Trennwandkolonne ist bevorzugt dergestalt aufgeteilt, dass sämtliche Kolonnenbereiche, d.h. der obere gemeinsame Kolonnenbereich, der Verstärkungsteil des Zuführbereichs, der Abtriebsteil des Zuführbereichs, der Verstärkungsteil des Entnahmebereichs, der Abtriebsteil des Entnahmebereichs sowie der untere gemeinsame Kolonnenbereich jeweils 5 bis 50%, bevorzugt 15 bis 30% der Gesamtzahl der

15 theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweisen.

20

Weiter bevorzugt ist die Trennwandkolonne dergestalt ausgebildet, dass die Summe der Anzahl der theoretischen Trennstufen der beiden Teilbereiche des Zuführbereichs, d.h. des Verstärkungsteils und des Abtriebsteils desselben 80 bis 110%, bevorzugt 90 bis 100% der Summe der Anzahl der theoretischen Trennstufen der beiden Teilbereiche (Verstärkungsteil sowie Abtriebsteil) des Entnahmebereichs, beträgt.

Zulauf und Seitenabzug können auf unterschiedlicher Höhe in der Trennwandkolonne angeordnet sein, wobei der Zulauf bevorzugt um 1 bis 8, besonders bevorzugt um 3 bis 5 theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet ist als der Seitenabzug.

30

Das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Konzentration an denjenigen Komponenten der Hochsiederfraktion, für die im Seitenabzug ein bestimmter Grenzwert vorgegeben ist, in der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 10 bis 80%, bevorzugt 30 bis 50% des Wertes beträgt, der für das Seitenabzugsprodukt vorgegeben ist. Bei einem höheren Gehalt an Hochsiedern wird die Flüssigkeitsaufteilung so eingestellt, dass mehr Flüssigkeit auf den Zuführbereich geleitet wird, wogegen bei einer niedrigeren Konzentration an

35 Hochsiedern weniger Flüssigkeit auf den Zuführbereich geleitet wird.

Die Heizleistung im Sumpfverdampfer wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Konzentration an denjenigen der Komponenten der Leichtsiederfraktion, für die im Seitenabzug ein bestimmter Grenzwert vorgegeben ist, am unteren Ende der Trennwand so eingestellt wird, dass sie 10 bis 80%, bevorzugt 30 bis 50% des Wertes beträgt, der für das  
5 Seitenabzugsprodukt vorgegeben ist. Bei einem höheren Gehalt an Komponenten der Leichtsiederfraktion wird die Heizleistung erhöht und bei einem niedrigeren Gehalt derselben verringert.

Die Destillatentnahme erfolgt temperaturgeregelt, wobei als Regeltemperatur eine  
10 Meßstelle im oberen gemeinsamen Kolonnenbereich verwendet wird, die um 3 bis 8, bevorzugt um 4 bis 6 theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Endes der Kolonne angeordnet ist.

Die Entnahme des Sumpfproduktes erfolgt ebenfalls temperaturgeregelt. Als  
15 Regeltemperatur gilt eine Meßstelle im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich, die um 3 bis 8, bevorzugt um 4 bis 6 theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet ist.

Die Entnahme des Seitenprodukts erfolgt bevorzugt standgeregelt, wobei als Regelgröße  
20 der Flüssigkeitsstand im Sumpfverdampfer dient.

Ein Kostenvergleich zwischen den beiden Varianten der destillativen Auftrennung in zwei hintereinander geschalteten Destillationskolonnen einerseits und in eine Trennwandkolonne andererseits zeigt, dass die Trennwandkolonne sowohl bezüglich der Investitionskosten als auch der Energiekosten um etwa 30% günstiger ist. Ein weiterer Vorteil der Auftrennung in einer Trennwandkolonne ist die deutliche Verringerung der thermischen Belastung des empfindlichen Produktes, die aus der Verkürzung der Verweilzeit im Sumpfverdampfer, insbesondere aufgrund der Reduzierung auf einen einzigen Sumpfverdampfer, resultiert.

30 In einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante wird das weitgehend wasserfreie Reaktionsgemisch vor der Zuführung desselben zur destillativen Auftrennung bei 80 bis 130°C getempert.

35 Es wurde überraschend gefunden, dass sich die Viskosität des Reaktionsgemisches durch Tempern signifikant reduzieren lässt, insbesondere in einen Bereich, in dem dasselbe über Pumpen einfach transportierbar wird. Darüber hinaus wird durch das Tempern ein

signifikanter Anstieg an Wertprodukt, dem aliphatischen Dialdehyd-Monoacetal, im Reaktionsgemisch erreicht.

Das Tempern erfolgt erfindungsgemäß bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 130°C, bevorzugt von 90 bis 110°C. Die Temperdauer ist unkritisch: eine Mindestdauer von 15 Minuten kann ausreichend sein, eine Obergrenze ist für den erfindungsgemäßen Erfolg nicht ausschlaggebend, sondern allenfalls aufgrund wirtschaftlicher Überlegungen denkbar. Bevorzugt wird 30 Minuten bis 4 Stunden lang, besonders bevorzugt 1 Stunde lang getempert.

Getempert werden kann im Vakuum, bevorzugt jedoch bei Atmosphärendruck.

In einer weiteren besonders vorteilhaften Verfahrensvariante führt man die destillative Auftrennung des gegebenenfalls getemperten Reaktionsgemisches unter Zugabe eines hochsiedenden Verdünnungsmittels in den unteren Bereich der ersten Destillationskolonne oder in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich der Trennwandkolonne durch.

Das hochsiedende Verdünnungsmittel muss mit dem Reaktionsgemisch mischbar sein, er darf mit demselben nicht reagieren und soll einen niedrigeren Dampfdruck aufweisen als jede Einzelkomponente des Reaktionsgemisches sowie als das Reaktionsgemisch. Vorzugsweise setzt man das hochsiedende Verdünnungsmittel in einem Anteil von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das destillativ aufzutrennende Gemisch, zu.

Besonders geeignet ist eine Substanz oder ein Gemisch von Substanzen, ausgewählt aus den nachstehend aufgeführten Gruppen: Alkane, Aromate oder Polyether, bevorzugt Polypropylenglykole oder Polyethylenglykole, besonders bevorzugt Polyethylenglykol mit der mittleren Molekularmasse von 300.

Durch die Zugabe des hochsiedenden Verdünnungsmittels wird ein Verbacken und Durchpolymerisieren des Destillationssumpfes an den Wärmetauscherflächen verhindert, und somit die Ausbeute an Wertprodukt verbessert.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen sowie einer Zeichnung näher erläutert.

**Beispiele 1 bis 3: Umsetzung von Glutaraldehyd mit Ethylenglykol zum 2-(3-Formylpropyl)-1,3-dioxolan (FPDO).**

**5 Beispiel 1: gleichzeitiges Abdestillieren des Lösungswassers und Zugabe von Ethylenglykol**

In einer 1-l-Rührapparatur mit aufgesetzter 10-cm-Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen und Destillationsbrücke wurden 800 g einer Glutaraldehyd-Lösung (50%ig in Wasser)  
10 vorgelegt. Bei 60 bis 65°C Innentemperatur und einem Vakuum von 200 mbar wurde das Wasser abdestilliert. Sobald das erste Destillat erhalten wurde, wurde gleichzeitig zum Abdestillieren des Wassers innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 1,2 g Orthophosphorsäure (99%ig) in 248 g Ethylenglykol zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde nach der Zugabe bei 65°C/200 mbar noch eine Stunde nachgeführt. Danach wurde  
15 das Vakuum schrittweise auf 25 mbar verbessert, die Innentemperatur auf 85°C erhöht und dabei alles Wasser abdestilliert. Es wurden 530 g einer sehr viskosen, farblosen Rohlösung erhalten. Zusammensetzung (GC Flächen-%): 50,5% FPDO, 36,9% 1,3-Bis(1,3-dioxolan-2-yl)-propan (Bisacetal), 9,0% Glutaraldehyd.

20

**Beispiel 2: Abdestillieren des Lösungswassers gefolgt von Zugabe des Ethylenglykols**

In einer 2-l-Rührapparatur mit aufgesetzter 10-cm-Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen und Destillationsbrücke wurden 1200 g einer Glutaraldehyd-Lösung (50%ig in Wasser) vorgelegt und danach bei einer Innentemperatur von 70 bis 80°C und einem Vakuum von 150 mbar das Wasser abdestilliert. Bei einer Innentemperatur von 75 bis 83°C wurde anschließend innerhalb von 90 Minuten eine Lösung von 2 g Orthophosphorsäure (99%ig) in 372 g Ethylenglykol zugetropft und der Reaktionsansatz anschließend 90 Minuten  
30 nachgerührt. Danach wurde unter Anlegen von Vakuum, das schrittweise von 100 auf 50 mbar verbessert wurde, das Reaktionswasser bei einer Innentemperatur von 70. bis 88°C abdestilliert. Es wurden 850 g einer sehr viskosen, farblosen Rohlösung erhalten. Zusammensetzung (GC Flächen-%): 50,7% FPDO, 25,0% 1,3-Bis(1,3-dioxolan-2-yl)-propan (Bisacetal), 12,7% Glutaraldehyd, 3,0% Ethylenglykol.

35

**Beispiel 3: Abdestillieren von Lösungs- und Reaktionswasser**

In einer 1-l-Rührapparatur mit aufgesetzter 10-cm-Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen und Destillationsbrücke wurden 800 g einer Glutaraldehyd-Lösung (50%ig in Wasser), 248 g Ethylenglykol und 1,2 g Orthophosphorsäure (99%ig) vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde bei 60°C 45 Minuten gerührt. Danach wurde bei 180 mbar innerhalb von 3 Stunden Wasser abdestilliert. Anschließend wurde das Vakuum schrittweise auf 30 mbar verbessert und die Innentemperatur auf 90°C erhöht, um alles Wasser abzudestillieren. Es wurden 568 g einer sehr viskosen, leicht trüben Rohlösung erhalten. Zusammensetzung (GC Flächen-%): 56,4% FPDO, 19,5% 1,3-Bis(1,3-dioxolan-2-yl)-propan (Bisacetal), 14,8% Glutaraldehyd, 2,2% Ethylenglykol.

**Vergleichsbeispiel Tempnern**

Eine nach Beispiel 1 hergestellte Rohlösung mit einem gaschromatographisch, mit internem Standard bestimmtem Gehalt an 50 Gew.-% FPDO wurde bei Normaldruck bei 60°C unter Schutzgas getempert. Der FPDO-Gehalt sank nach 24-stündigem Tempnern auf 36 Gew.-% FPDO und nach 72-stündigem Tempnern auf 29,4 Gew.-% FPDO.

**Beispiel 4: Tempnern**

Verschiedene Proben einer nach Beispiel 1 hergestellten Rohlösung, die kurze Zeit bei 60°C gelagert worden war, und deren gaschromatographisch mit internem Standard bestimmter Gehalt an FPDO 35,3 Gew.-% betrug, wurden unter Variation von Temperatur und Zeit getempert. Für die getemperten Lösungen wurde der Gehalt an Wertprodukt FPDO sowie die kinematischen Viskositäten nach DIN 51562 bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt:

	Temperatur	Zeit [h]	Gew.-% FPDO
4.0		0	35,3
4.1	90°C	1	40,0
4.2		3	41,4
4.3		5	41,7
4.4	100°C	1	43,4
4.5		3	43,2
4.6		5	41,7
4.7	110°C	1,5	45,6
4.8		3	46,6
4.9	120°C	1,5	47,5
4.10		3	46,0

5

Die kinematische Viskosität der Rohlösung nach dem Vergleichsbeispiel 4.0, d.h. der ungetemperten Probe, betrug 6040 mm<sup>2</sup>/s bei 20°C, dagegen betrug die Viskosität der Probe 4.8 (3 Stunden lang bei 110°C getempert) nur noch 17,5 mm<sup>2</sup>/s bei 20°C. Das

Tempern führt somit zu einer signifikanten Reduzierung der Viskosität. Darüber hinaus steigt der Gehalt an Wertprodukt FPDO deutlich an, wie in der letzten Spalte der obenstehenden Tabelle erkennbar.

10

### Vergleichsbeispiel Destillation

15

750 g einer nach Beispiel 2 hergestellten Rohlösung mit einem Gehalt von 50 Gew.-% FPDO wurden diskontinuierlich in einer 60 cm-Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen bei einer Sumpftemperatur von 150°C, einem Vakuum von 1,5 mbar und einer Verweilzeit im Sumpf von etwa 10 Stunden, destilliert. Insgesamt konnten destillativ lediglich 230 g

FPDO abgetrennt werden, was einer Destillationsausbeute von nur 60% entspricht. Der Sumpf war extrem zähflüssig und entstandener Feststoff hat den unteren Kolonnenbereich zupolymerisiert.

20

**Beispiel 5:    Simulation der thermischen Belastung des Gemisches in einer Kolonne ohne Zusatz von hochsiedenden Verdünnungsmittel**

5    Zur Simulation der thermischen Belastung der Rohlösung bei der Destillation in einer Kolonne mit Fallfilm-Umlaufverdampfer wurden 500 g einer nach Beispiel 1 hergestellten und 2 Stunden bei 95°C getemperten Rohlösung kontinuierlich mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 500 g/h und einer Verweilzeit von ca. 1 Minute bei einer Temperatur von 150 bis 155°C und einem Vakuum von 2 mbar destilliert. Nach der Hälfte  
10 des Zulaufes waren starke schwarze Ablagerungen zu beobachten und der Sumpfablauf polymerisierte zu, so dass der Versuch abgebrochen werden musste.

**Beispiel 6:    Simulation der thermischen Belastung des Gemisches in einer Kolonne mit Zusatz von hochsiedenden Verdünnungsmitteln**

15    Zur Simulation der thermischen Belastung der Rohlösung bei der Destillation in einer Kolonne mit Fallfilm-Umlaufverdampfer wurden 3700 g einer nach Beispiel 1 hergestellten und 2 Stunden bei 95°C getemperten Rohware, jedoch in Abmischung mit 10 Gew.-% Polyethylenglykol der Molmasse 300, kontinuierlich an einem  
20 Dünnschichtverdampfer bei einer Temperatur von 135°C und einem Vakuum von 1 mbar destilliert. Die Zulaufgeschwindigkeit betrug, wie in Beispiel 5, 500 g/h und die Verweilzeit etwa 1 Minute. Der Versuch wurde nach 7 Stunden abgebrochen, ohne dass ein Belag auf der Apparatur zu beobachten gewesen wäre. Es wurden 996 g Destillat und 1670 g Sumpfaustrag erhalten.

**Beispiel 7:    Destillation ohne Zusatz von hochsiedenden Verdünnungsmitteln**

In einer Kolonne (Durchmesser 300 mm, Sulzer Packung, 60 theoretische Trennstufen) wurden in zwei Stufen 10 t einer analog zu Beispiel 1 hergestellten Rohware mit einem  
30 Gehalt an FPDO von 40 Gew.-% kontinuierlich destilliert. Zunächst fiel bei der ersten Stufe (20 mbar; Verweilzeit: ca. 4 h) im flüssigen Seitenabzug das Monoacetal, FPDO mit einer Reinheit von ca. 95% an. In einer zweiten Stufe (15 mbar) fiel das Reinprodukt FPDO dann ebenfalls im dampfförmigen Seitenabzug an. Jeweils über Kopf erhielt man nicht umgesetzten Glutaraldehyd und Ethylenglykol; über den Sumpf der ersten  
35 Destillationsstufe erhielt man das Bisacetal, das wieder in die Synthese zurückgeführt wurde. Es wurden 3,8 t FPDO mit einer Reinheit von > 99% erhalten. Die Destillationsausbeute betrug 95%.

Es zeigen im Einzelnen:

5    Figur 1        ein Destillationsschema mit zwei hintereinander angeordneten Destillationskolonnen,

Figur 2        ein Destillationsschema mit einer Trennwandkolonne und

10    Figur 3        ein Destillationsschema mit einer Trennwandkolonne unter Angabe der Regeleinrichtungen.

Figur 1 zeigt eine erste Destillationskolonne K1, der das wasserfreie Reaktionsgemisch  
15    (Strom A) im mittleren Bereich zugeführt wird. Die Destillationskolonne K1 ist mit einem Sumpfverdampfer sowie einem Kondensator am Kolonnenkopf ausgestattet. Der Kopfstrom wird im Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Strom B1, der überwiegend Glutardialdehyd enthält, abgezogen und im übrigen als Rücklauf erneut auf die Kolonne aufgegeben. Aus dem Verstärkungsteil der Kolonne wird als flüssiger  
20    Seitenabzug Roh-FPDO (Strom C1) abgezogen. Der Sumpfstrom D wird in einem Dünnschichtverdampfer V in zwei Ströme aufgeteilt, und zwar einen Kopfstrom, enthaltend das flüchtige Diacetal, das teilweise als Strom E der Synthese recycelt wird sowie einen Sumpfstrom, umfassend Hochsieder, der ausgeschleust wird.

Das Roh-FPDO (Strom C1) wird der zweiten Destillationskolonne K2 im mittleren Bereich derselben aufgegeben. Die Kolonne K2 ist ebenfalls mit einem Kondensator am Kolonnenkopf sowie mit einem Sumpfverdampfer ausgestattet. Der Kopfstrom der Kolonne K2 wird im Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Strom B2, der überwiegend aus Glutardialdehyd besteht, abgezogen und im übrigen als Rücklauf  
30    erneut auf die Kolonne aufgegeben. Aus dem Abtriebsteil der Kolonne K2 wird ein Rein-FPDO enthaltender Strom (Strom C2) dampfförmig abgezogen und kondensiert. Der Sumpfstrom wird in die Kolonne K1 recycelt.

Figur 2 zeigt eine Trennwandkolonne K3 mit in Kolonnenlängsrichtung angeordneter  
35    Trennwand TW, die den Kolonneninnenraum in einen Zuführbereich mit Verstärkungsteil 2 und Abtriebsteil 4 sowie in einen Entnahmebereich mit Verstärkungsteil 3 und Abtriebsteil 5 auftrennt, sowie in einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich 1 und einen



- unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6. Der Trennwandkolonne wird das wasserfreie Reaktionsgemisch als Strom A in den mittleren Bereich des Zuführbereichs zugeführt, der Kopfstrom wird in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Strom B, umfassend überwiegend Glutardialdehyd, abgezogen und im übrigen als Rücklaufstrom  
5 erneut auf die Kolonne aufgegeben. Aus dem Entnahmebereich der Kolonne wird FPDO (Strom C) abgezogen. Der Sumpfstrom D wird in einem Dünnschichtverdampfer V in einen Kopfstrom, umfassend überwiegend das Diacetal aufgetrennt, der als Strom I in die Synthese recycelt wird sowie in einen Sumpfstrom, der ausgeschleust wird.
- 10 Die schematische Darstellung in Figur 3 verdeutlicht die Regeleinrichtungen für die Trennwandkolonne K3. Mit TC sind Temperaturregler bezeichnet, LC ist ein Flüssigkeitsstand-Regler und PDC ist ein Differenzdruck-Messer.

BASF Aktiengesellschaft

28. November 2002  
B02/0755 IB/HKE/arw**Patentansprüche**

- 5
1. Verfahren zur Gewinnung eines reinen aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals durch Umsetzung des entsprechenden aliphatischen Dialdehyds oder eines Vorläufers des entsprechenden aliphatischen Dialdehyds mit einem oder mehreren aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wobei man Wasser destillativ abtrennt, unter Erhalt  
10 eines Reaktionsgemisches, das man destillativ auftrennt, dadurch gekennzeichnet, dass man die destillative Auftrennung kontinuierlich durchführt, in einer Trennwandkolonne, wobei man reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug der Trennwandkolonne erhält oder in zwei Destillationskolonnen, wobei man in der ersten Destillationskolonne rohes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als  
15 Seitenabzug erhält, das rohe aliphatische Dialdehyd-Monoacetal der zweiten Destillationskolonne zuführt und aus der zweiten Destillationskolonne reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug erhält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das  
20 Reaktionsgemisch vor der destillativen Auftrennung bei 80 bis 130°C tempert.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch mindestens 15 Minuten lang, bevorzugt 30 Minuten bis 4 Stunden lang, besonders bevorzugt 1 Stunde lang, bevorzugt bei 90 bis 110°C tempert.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der aliphatische Dialdehyd eine Substanz aus der nachfolgenden Aufzählung ist: Malonaldehyd, Succinaldehyd, Glutaraldehyd oder Adipinaldehyd.  
30
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als aliphatischen Dialdehyd Glutaraldehyd, bevorzugt in wässriger Lösung, besonders bevorzugt als 50 gew.-%ige wässrige Lösung einsetzt, oder dessen Vorläufer, 2-Hydroxy-3,4-dihydro-2H-pyran.  
35
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der aliphatische ein- oder mehrwertige Alkohol ein Diol ist, insbesondere Ethylenglykol,

1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol oder 1,4-Butandiol, besonders bevorzugt Ethylenglykol.

- 5 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Glutaraldehyd mit Ethylenglykol in einem Molverhältnis im Bereich von 1:1,5 bis 1,5:1, bevorzugt von 1:1,2 bis 1,2:1, besonders bevorzugt von 1,0:1,0, umsetzt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines sauren Katalysators durchführt, insbesondere eines Kationenaustauschers, einer Mineralsäure, bevorzugt Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, besonders bevorzugt Orthophosphorsäure oder einer organischen Säure, insbesondere Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure, in einer Konzentration von 0,02 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 Gew.-%, bezogen auf das  
15 Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegebenenfalls getemperte Reaktionsgemisch kontinuierlich in zwei Destillationskolonnen auftrennt, wobei man in einer ersten Destillationskolonne das rohe aliphatische Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug und in einer zweiten Destillationskolonne das reine aliphatische Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug abtrennt.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegebenenfalls getemperte Reaktionsgemisch in einer Trennwandkolonne auftrennt mit einer vertikal, in Kolonnenlängsrichtung angeordneten Trennwand, die die Kolonne in einen Zuführbereich, einen Entnahmebereich, einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich sowie einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich aufteilt, unter Gewinnung von reinem aliphatischem Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug aus dem Entnahmebereich.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die destillative Auftrennung des gegebenenfalls getemperten Reaktionsgemisches unter Zugabe eines hochsiedenden Verdünnungsmittels in den unteren Bereich der ersten Destillationskolonne oder in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich der Trennwandkolonne durchführt.

- 3 -

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das hochsiedende Verdünnungsmittel eine Substanz oder ein Gemisch von Substanzen, ausgewählt aus den nachstehend aufgeführten Gruppen ist: Alkane, Aromate oder Polyether, bevorzugt Polypropylenglykole oder Polyethylenglykole, besonders bevorzugt Polyethylenglykol mit der mittleren Molekularmasse von 300.

5

BASF Aktiengesellschaft

28. November 2002  
B02/0755 IB/HKE/arw**Zusammenfassung**

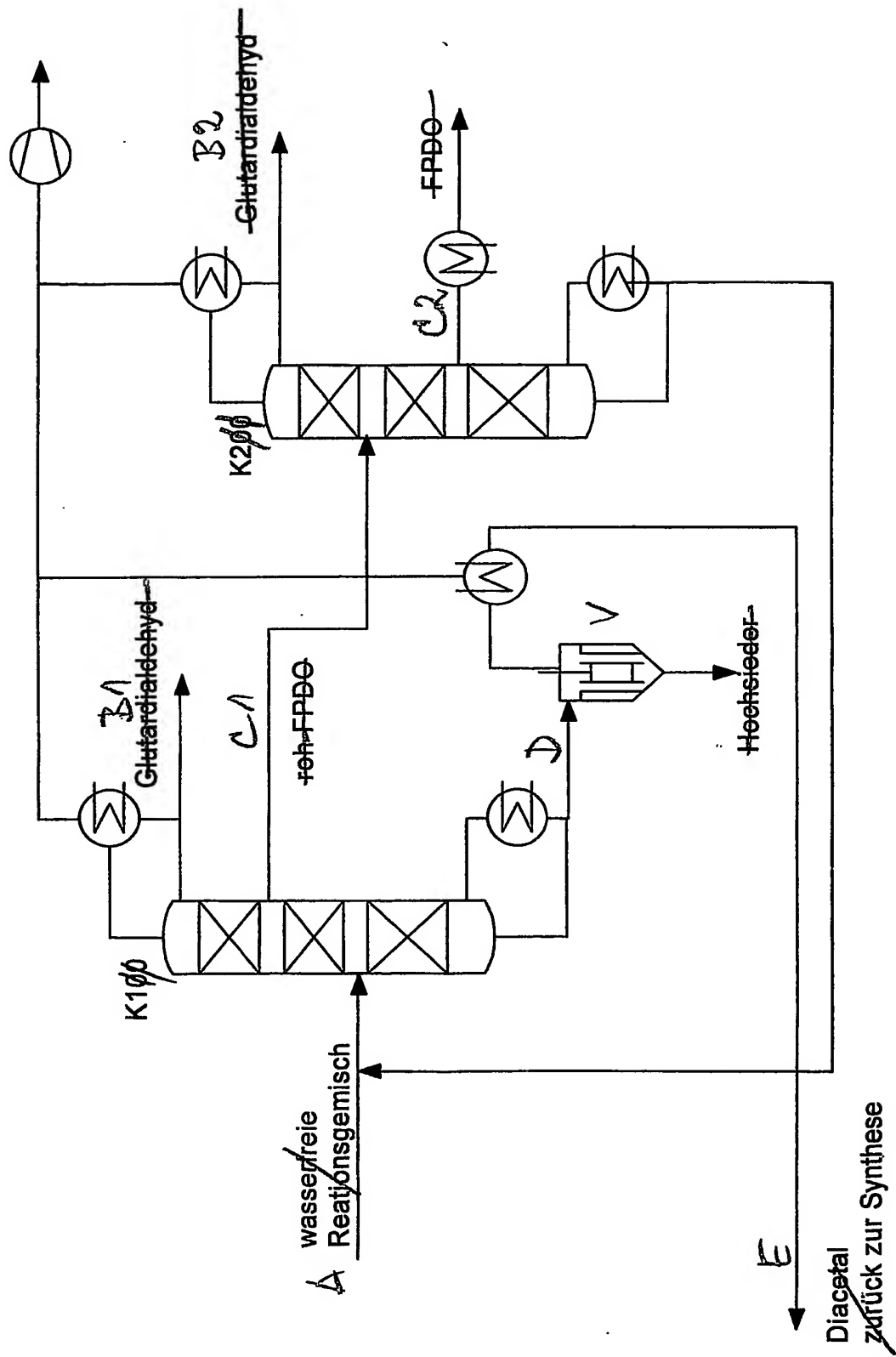
5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines reinen aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals durch Umsetzung des entsprechenden aliphatischen Dialdehyds oder eines Vorläufers des entsprechenden aliphatischen Dialdehyds mit einem oder mehreren  
10 aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wobei man Wasser destillativ abtrennt, unter Erhalt eines Reaktionsgemisches, das man destillativ auftrennt, dadurch gekennzeichnet, dass man die destillative Auftrennung kontinuierlich durchführt, in einer Trennwandkolonne, wobei man reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug der Trennwandkolonne erhält oder in zwei Destillationskolonnen, wobei man  
15 in der ersten Destillationskolonne rohes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug erhält, das rohe aliphatische Dialdehyd-Monoacetal der zweiten Destillationskolonne zuführt und aus der zweiten Destillationskolonne reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug erhält.

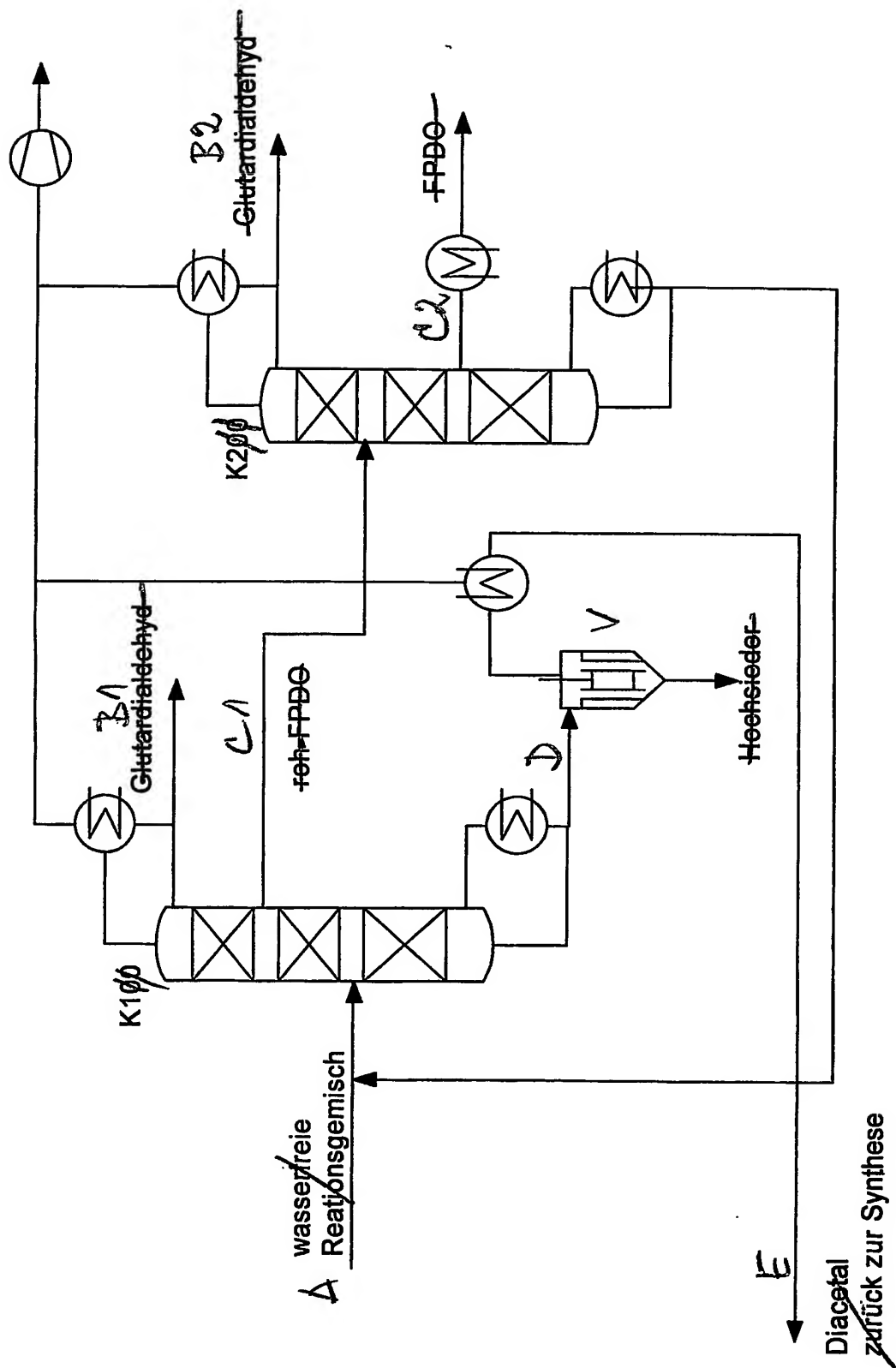
20

(Figur 1)

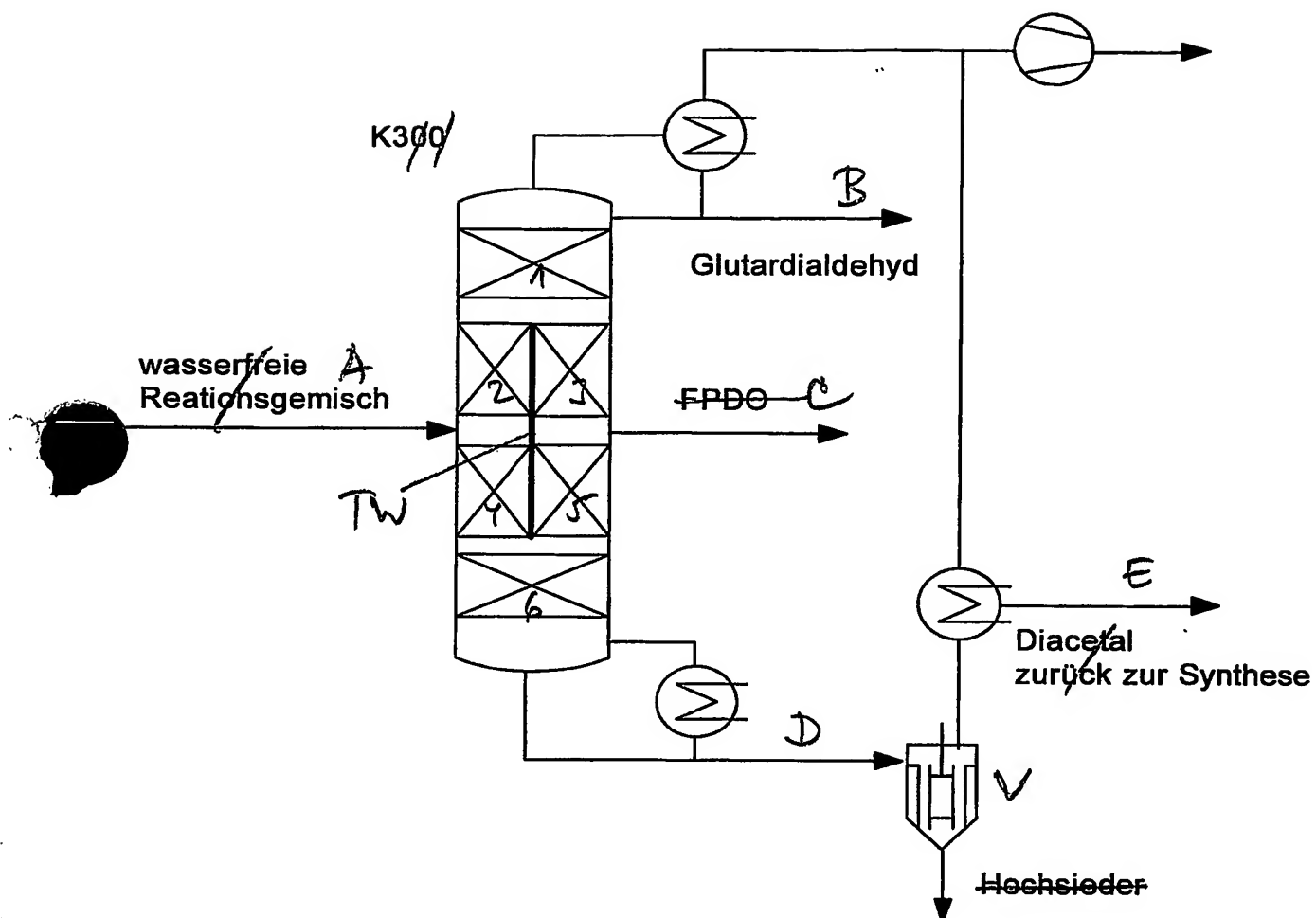
Figur 1



Figur 1

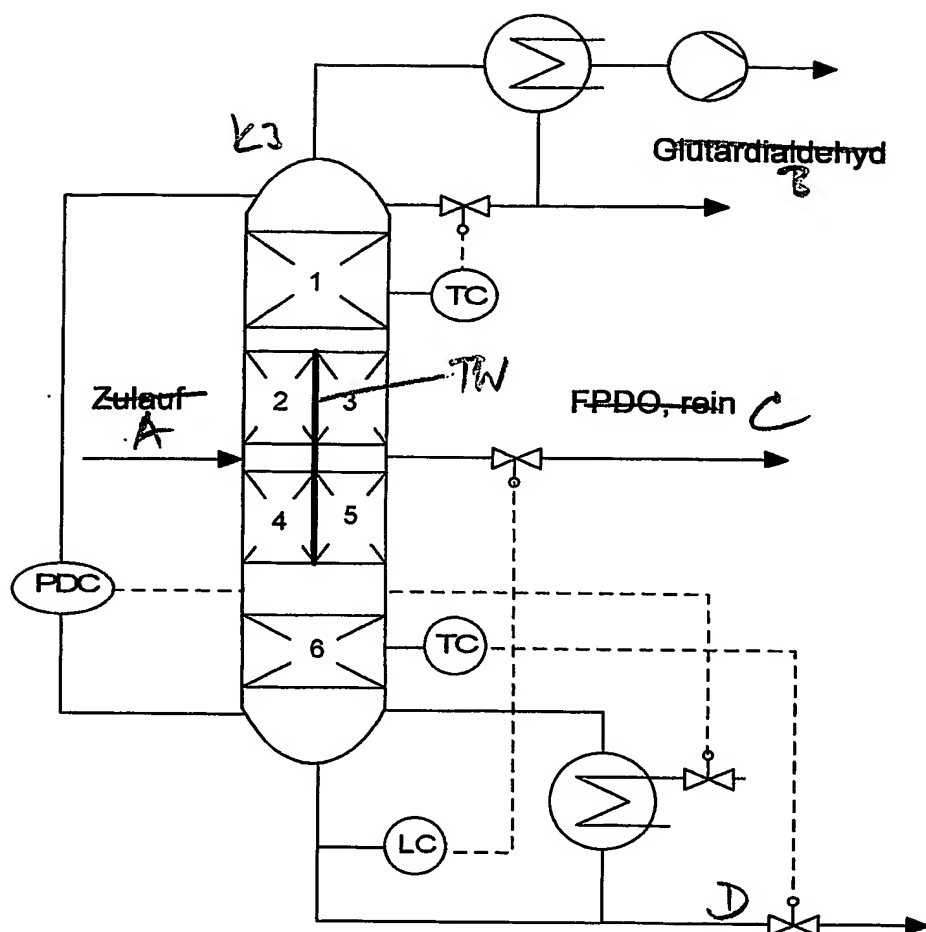


Figur 2





Figur 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.